

## Acyl phosphine compounds and their application

**Patent number:** DE3020092  
**Publication date:** 1981-12-10  
**Inventor:** HENNE ANDREAS DIPL CHEM DR (DE); HESSE ANTON DIPL CHEM DR (DE); BUETHE INGOLF DIPL CHEM DR (DE); HEIL GUENTHER DIPL CHEM DR (DE)  
**Applicant:** BASF AG (DE)  
**Classification:**  
- **international:** C07F9/50; C08F2/50; C08J3/28; C08L67/06; C08K5/50; B05D7/26  
- **europen:** C07F9/50A9; C08F299/04B6B2; G03F7/029  
**Application number:** DE19803020092 19800527  
**Priority number(s):** DE19803020092 19800527

**Also published as:**

 EP0040721 (A)  
 JP57021395 (A)  
 EP0040721 (A)  
 EP0040721 (B)

**Report a data error** [here](#)

Abstract not available for DE3020092

Abstract of corresponding document: **EP0040721**

1. An acyl phosphine compound of the general formula (I) see diagramm : EP0040721,P11,F1 where R\*\*1 is a linear or branched alkyl of 1 to 6 carbon atoms ; cyclohexyl, cyclopentyl or phenyl ; phenyl or naphthyl substituted by naphthyl, halogen, alkyl of 1 to 4 carbon atoms or alkoxy of 1 to 4 carbon atoms or an S- or N-containing, five- or six-membered heterocyclic ring ; R\*\*2 has the same meanings as R\*\*1 R\*\*1 and R\*\*2 being identical or different, or R\*\*1 and R\*\*2 are linked together to form a ring which contains 4 to 10 carbon atoms and may be substituted by further alkyls each having 1 to 4 carbon atoms and may possess 1 or 2 fused benzene rings ; and R\*\*3 is an at least disubstituted phenyl, pyridyl, furyl, pyrrolyl or thieryl which bears substituents A and B at least on the two carbon atoms adjacent to the point of attachment to the carbonyl group, which substituents may be identical or different and be alkyl, alkoxy or alkylthio each having 1 to 6 carbon atoms, cycloalkyl of 3 to 7 carbon atoms, phenyl, or halogen, preferably chlorine or bromine, or R\*\*3 denotes alpha-naphthyl substituted by A and B at least in the 2- and 8-positions, or beta-naphthyl substituted by A and B at least in the 1- and 3-positions, or the group see diagramm : EP0040721,P11,F2 the radicals A, B, C and D being identical or different, and C and D having the same meanings as A and B.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

This Page Contains (150%)

⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ ⑯ **Offenlegungsschrift**  
⑯ ⑯ **DE 30 20 092 A 1**

⑯ Int. Cl. 3:  
**C 07 F 9/50**  
C 08 F 2/50  
C 08 J 3/28  
C 08 L 67/06  
C 08 K 5/50  
B 05 D 7/26

⑯ Aktenzeichen: P 30 20 092.1  
⑯ Anmelddatum: 27. 5. 80  
⑯ Offenlegungstag: 10. 12. 81

**Offenlegungsschrift**

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

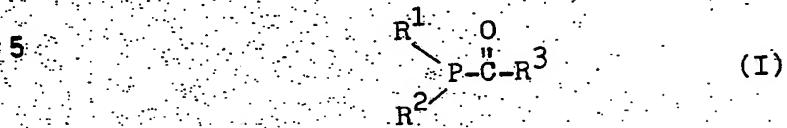
⑯ Erfinder:  
Henne, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;  
Hesse, Anton, Dipl.-Chem. Dr., 6946 Luetzelsachsen, DE;  
Buethe, Ingolf, Dipl.-Chem. Dr.; Heil, Guenther,  
Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE.

⑯ **Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung**

DE 30 20 092 A 1

Patentansprüche

## 1. Acylphosphin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



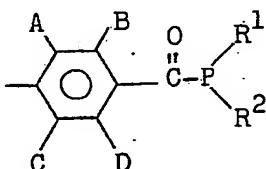
10 worin  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-, einen halogen-,  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -alkyl- oder  $\text{C}_1$  bis  $\text{C}_4$ -alkoxy-15 substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring steht;

15 20  $\text{R}^2$  die Bedeutung von  $\text{R}^1$  hat, wobei  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  untereinander gleich oder verschieden sein können oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 bis 6 weitere Alkylreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe besitzen kann,

25 30  $\text{R}^3$  für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder

Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome stehen  
oder R<sup>3</sup> für einen mindestens in den 2,8-Stellungen  
durch A und B substituierten  $\alpha$ -Naphthylrest oder  
einen mindestens in 1,3-Stellungen durch A und B  
5 substituierten  $\beta$ -Naphthylrest oder für die Gruppie-  
rung

10



15

steht, wobei die Reste A, B, C und D untereinander  
gleich oder verschieden sind und C und D die gleiche  
Bedeutung haben wie A und B und wobei gegebenenfalls  
mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> olefinisch unge-  
sättigt ist.

20

2. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach  
Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalo-  
genide der allgemeinen Formel (II),



25

worin X für Cl oder Br steht und R<sup>3</sup> die obengenannte  
Bedeutung hat, in Gegenwart eines inerten Lösungsmit-  
tels bei Temperaturen zwischen -30 und 110°C mit ei-  
nem Phosphid der allgemeinen Formel (III),

30

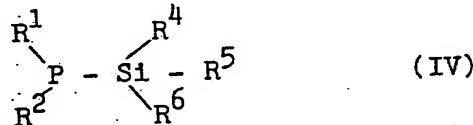


35

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die obengenannte Bedeutung haben und

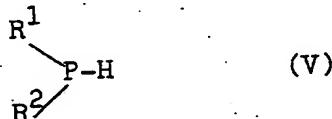
Me für die Alkalimetalle Li, Na oder K steht, umgesetzt werden.

3. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II) bei Temperaturen zwischen  $-10^{\circ}$  und  $130^{\circ}$ C, gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit einem Silylphosphin der allgemeinen Formel (IV)



15 umgesetzt werden, worin  $R^1$  und  $R^2$  die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$  bis  $C_6$ -Alkyl- oder Phenylreste, stehen.

4. Verfahren zur Herstellung der Acylphosphine nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II) mit Phosphinen der allgemeinen Formel (V),



25 worin  $R^1$  und  $R^2$  die unter Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, in Gegenwart von etwa äquimolaren Mengen eines tertiären Amins bei Temperaturen zwischen  $-10^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ C in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt werden.

30 5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallphosphid der allgemeinen Formel (III)

in einem inerten organischen Lösungsmittel in an sich bekannter Weise erzeugt und ohne Isolierung weiter umgesetzt wird.

- 5 6. Verwendung der Acylphosphine nach Anspruch 1, als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
7. Verwendung der Acylphosphine nach Anspruch 1 in Kombination mit sekundären und/oder tertiären Aminen als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.
- 10 8. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von Überzügen oder Imprägnierungen.
- 15 9. Verwendung nach Anspruch 6 oder 7 zur Herstellung von Kunststoff-Formteilen auf Basis ungesättigter Polyesterharze, die gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe, insbesondere Glasfasern, enthalten.

20

25

30

35

387a | 1-26 R:W.

130050/0056

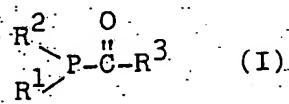
"Acylphosphinverbindungen und ihre Verwendung"

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Acylphosphinverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen.

Es sind bereits eine Reihe von Photoinitiatoren verschiedener Strukturen bekannt, z.B. Benzildimethylketal (DE-OS 22 61 383), Benzoinäther (DE-OS 16 94 149), Thioxanthone (DE-OS 20 03 132) u.a. In der US-PS 3 668 093 sind ferner Aroylphosphine als Photoinitiatoren beschrieben.

Photopolymerisierbare Massen, die mit derartigen Initiatorsystemen, insbesondere auch mit den in der US-PS 3 668 093 beschriebenen Aroylphosphinen gehärtet werden, zeigen eine unerwünschte Vergilbung, die eine Verwendung dieser Systeme auf hellen (bzw. weißen) Flächen oder als Überzug für farbtreue Abbildungen unbrauchbar macht. Außerdem zeigen diese Verbindungen in Acrylatlacken nur geringe Härtungsgeschwindigkeiten. Nachteilig ist auch, daß diese Verbindungen sich in Gegenwart von Aminbeschleunigern zersetzen. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die beschriebenen Nachteile der Acylphosphine der US-PS 3 668 093 vermieden werden, wenn der Arylrest der Aroylgruppe in den beiden zur Carbonylgruppe benachbarten Stellungen substituiert ist. Solche Verbindungen waren bisher nicht bekannt.

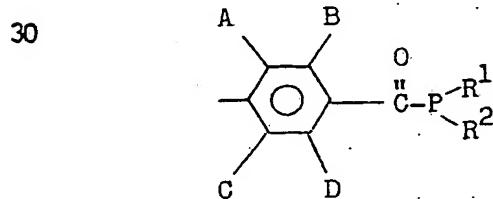
Gegenstand der Erfindung sind Acylphosphin-Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



worin  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenyl-, Naphthyl-, einen halogen-,  $C_1$  bis  $C_4$ -alkyl- oder  $C_1$  bis  $C_4$ -alkoxyl-substituierten Phenyl- oder Naphthylrest oder einen S- oder N-haltigen fünf- oder sechsgliedrigen heterocyclischen Ring steht.

$R^2$  die Bedeutung von  $R^1$  hat, wobei  $R^1$  und  $R^2$  untereinander gleich oder verschieden sein können oder  $R^1$  und  $R^2$  miteinander zu einem Ring verknüpft sind, der 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält und durch 1 bis 6 weitere Alkylreste mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe besitzen kann und

$R^3$  für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest steht, der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Brom-Atome stehen, oder  $R^3$  für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten  $\alpha$ -Naphthylrest oder mindestens in den 1,3-Stellungen durch A und B substituierten  $\beta$ -Naphthylrest oder für die Gruppierung



steht, wobei die Reste A, B, C und D untereinander gleich oder verschieden sind und C und D die gleiche Bedeutung haben wie A und B und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> olefinisch ungesättigt ist.

5.

Bezüglich der allgemeinen Formel (I) der erfindungsgemäßen Acylphosphinoxid-Verbindungen ist im einzelnen folgendes auszuführen:

10

R<sup>1</sup> kann sein ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff-Atomen wie Methyl, Äthyl, 1-Propyl, n-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, iso-Butyl, t-Butyl, Amyl, n-Hexyl; ein Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest; ein Phenyl- oder Naphthylrest; ein halogensubstituierter beispielsweise Chlor-, Brom- oder Fluor-substituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie z.B. Mono- oder Dichlorphenyl, ein C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-alkylsubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie Methylphenyl, Äthylphenyl, Isopropylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, ein C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-alkoxysubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest, wie Methoxyphenyl, Äthoxyphenyl, Dimethoxyphenyl; ein S- oder N-haltiger fünf- oder sechsgliedriger heterocyclischer Ring, wie z.B. ein Thienyl-, Pyridyl-, Pyrrolyl- oder Furylrest;

20

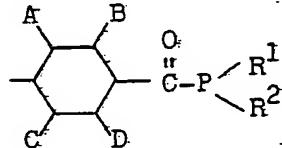
R<sup>2</sup> hat die gleiche Bedeutung wie R<sup>1</sup>, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> untereinander gleich oder verschieden sein und in der Weise untereinander verknüpft sein können, daß sie miteinander einen Ring R<sup>1</sup>-P-R<sup>2</sup> bilden, der 4 bis 10 Kohlenstoffatome enthält und mit 1 bis 6 weiteren Alkylresten mit je 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein kann sowie 1 oder 2 ankondensierte Benzolringe haben kann.

35

R<sup>3</sup> kann für einen mindestens zweifach substituierten Phenyl-, Pyridyl-, Furyl-, Pyrrolyl- oder Thienylrest stehen,

der mindestens an den beiden zur Verknüpfungsstelle mit der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatomen die Substituenten A und B trägt, die untereinander gleich oder verschieden sein können und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkoxy- oder Alkylthioreste, 3 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste, Phenylreste oder Halogen-, vorzugsweise Chlor- oder Bromatome oder für einen mindestens in den 2,8-Stellungen durch A und B substituierten  $\alpha$ -Naphthylrest oder einen mindestens in 1,3-Stellungen durch A und B substituierten  $\beta$ -Naphthylrest oder für die Gruppierung

15



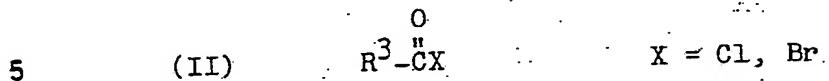
stehen, wobei die Reste A, B, C und D untereinander gleich oder verschieden sind und C und D die gleiche Bedeutung haben wie A und B und wobei gegebenenfalls mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> olefinisch ungesättigt ist.

R<sup>3</sup> kann beispielsweise ein 2,6-Dimethylphenyl-, 2,6-Dimethoxyphenyl-, 2,6-Dichlorphenyl, 2,6-Dibromphenyl-, 2-Chlor-6-methoxyphenyl-, 2-Chlor-6-methylthio-phenyl-, 2,4,6-Trimethylphenyl-, 2,4,6-Trimethoxyphenyl-, 2,3,4,6-Tetramethylphenyl-, 2,6-Dimethyl-4-tert.butyl-phenyl-, 1,3-Dimethylnaphthalin-2-, 2,8-Dimethylnaphthalin-1-, 1,3-Dimethoxynaphthalin-2-, 1,3-Dichlornaphthalin-2, 2,8-Dimethoxynaphthalin-1-, 2,4,6-Trimethylpyridin-3-, 2,4-Dimethoxy-furan-3 oder ein 2,4,5-Trimethylthiophen-3-Rest sein.

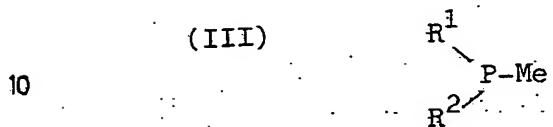
Als Beispiele für die erfindungsgemäßen, als Photoinitiatoren geeigneten Acylphosphinverbindungen seien genannt:

2,6-Dimethylbenzoyl-diphenylphosphin  
5 2,6-Dimethoxybenzoyl-diphenylphosphin  
2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin  
2,3,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphin  
2,4,6-Trimethoxybenzoyldiphenylphosphin  
2,6-Dichlorbenzoyldiphenylphosphin  
10 2-Chlor-6-methylthio-benzoyldiphenylphosphin  
2,6-Bis-(methylthio)-benzoyl-diphenylphosphin  
2,3,4,6-Tetramethylbenzoyldiphenylphosphin  
2-Phenyl-6-methylbenzoyldiphenylphosphin  
15 1,3-Dimethylnaphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphin  
2,8-Dimethylnaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphin  
1,3-Dimethoxynaphthalin-1-carbonyl-diphenylphosphin  
1,3-Dichlor naphthalin-2-carbonyl-diphenylphosphin  
2,4,6-Trimethylpyridin-3-carbonyl-diphenylphosphin  
2,4-Dimethylfuran-3-carbonyl-diphenylphosphin  
20 2,4-Dimethoxyfuran-3-carbonyl-di(n-butyl)phosphin  
2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyldiphenylphosphin  
2,4,5-Trimethyl-thiophen-3-carbonyl-diphenylphosphin  
2,6-Dimethoxybenzoyl-bis-(p-tolyl)-phosphin  
2,4,6-Trimethoxybenzoyl-bis-(o-tolyl)-phosphin  
25 2,6-Dimethoxybenzoyl-bis-(p-chlorphenyl)-phosphin  
2,4,6-Trimethoxybenzoyl-bis-(p-chlorphenyl)-phosphin  
2,6-Dimethoxybenzoyl-di-tert.-butylphosphin  
2,4,6-Trimethoxybenzoyl-di-tert.-butylphosphin  
30 Die Herstellung derartiger Verbindungen kann beispielsweise nach folgenden drei Verfahren erfolgen:

1. Durch Umsetzen von Säurehalogeniden der allgemeinen Formel II



mit Metallphosphiden der allgemeinen Formel (III)

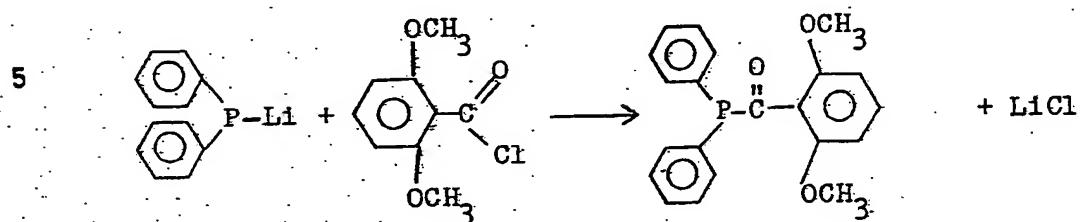


Me = Li, Na, K

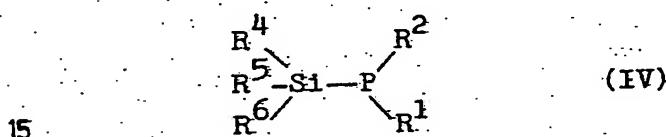
15 zweckmäßigerweise in einem wasserfreien aprotischen Lösungsmittel in einer Inertgasatmosphäre von vorzugsweise Stickstoff, Argon oder Wasserstoff bei Temperaturen zwischen -30 und 130°C, bevorzugt zwischen -10 und 100°C. Bevorzugte Lösungsmittel sind Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Cyclohexan oder Petroläther sowie aliphatische oder aromatische Äther wie Diäthyläther, Dibutyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Diäthylenglycoldimethyläther, Diphenyläther. Die dabei entstehende Lösung des Acylphosphins kann durch Filtration oder durch Waschen mit Wasser vom gleichzeitig entstandenen Alkalihalogenid getrennt werden.

20 25 30 Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleibt das Acylphosphin, welches durch Destillation oder Umkristallisieren weiter gereinigt werden kann.

Dieses Herstellverfahren lässt sich folgendermaßen beispielhaft beschreiben:



10 2. Durch Umsetzen eines Acylchlorides der Formel (II)  
mit einem Silylphosphin der allgemeinen Formel (IV)

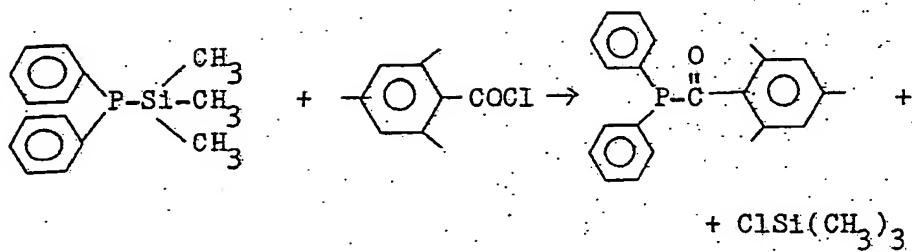


wobei R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub> bis C<sub>6</sub>-Alkyl oder Phenylreste stehen; bevorzugt sind Methyl- oder Äthylgruppen.

20 Diese Umsetzung wird zweckmäßigerweise in einem  
wasserfreien aprotischen Lösungsmittel in einer  
Inertgasatmosphäre von Stickstoff, Argon oder Wasser-  
stoff bei Temperaturen zwischen -30 und 130°C, bevor-  
zugt 0 bis 100°C, durchgeführt. Bevorzugte Lösungsmit-  
tel sind die bei Verfahren 1 genannten. Das Acyl-  
phosphin fällt dabei entweder während der Reaktion  
als Niederschlag aus oder es verbleibt nach Abziehen  
des Lösungsmittels als Rückstand und kann durch  
Destillation oder Umkristallisieren weiter gereinigt  
werden.

Dieses Verfahren kann folgendermaßen beispielhaft beschrieben werden:

5



10

3. Durch Umsetzen eines Acylchlorides der allgemeinen Formel (II) mit einem Phosphin der allgemeinen Formel (V).

15

zweckmässigerweise in Gegenwart von etwa äquimolaren Mengen tertiären Amins in einer Inertgasatmosphäre von Argon, Stickstoff oder Wasserstoff in einem Lösungsmittel wie einem Kohlenwasserstoff oder Kohlenwasserstoffgemisch wie Petroläther, Toluol, Cyclohexan, einem Äther oder anderen üblichen organischen Lösungsmitteln bei Temperaturen zwischen -30 und +130°C bevorzugt bei 10 bis 100°C. Geeignete tertiäre Amine sind z.B. Triäthylamin, Tributylamin, Diäthylanilin, Methylidiphenylamin.

20

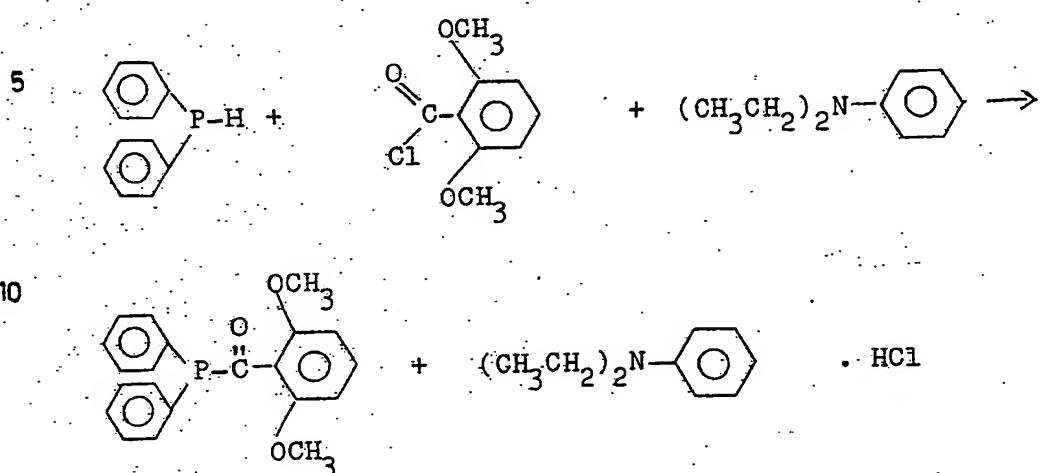
Das entstehende Hydrochlorid des tertiären Amins kann durch Filtration oder durch eine Wäsche der organischen Phase mit Wasser abgetrennt werden. Aus der in dieser Weise erhaltenen Lösung des Acylphosphins kann dieses durch Abkühlen der Lösung oder durch Abziehen des Lösungsmittels als Rohprodukt gewonnen werden und durch Destillation, Umkristallisation oder Chromatographie weiter gereinigt werden.

25

30

35

Dieses Verfahren kann in folgender Weise beispielhaft beschrieben werden:



15     Bevorzugte Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Aroyiphosphine sind die Verfahren 1 und 2.

Die Gewinnung der Säurehalogenide  $R^3COX$  (vgl. Weygand-Hilgetag, organisch-chemische Experimentierkunst, 4. Aufl., S. 246 bis 256; J.A. Barth-Verlag, Leipzig 1970), der Phosphine und ihrer Alkalalisalze (vgl. K. Issleib und A. Tzschach, Chem. Ber. 92, 704 (1959); K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/I, S. 52 ff) sowie der Silylphosphine (vgl. K. Sasse, op. cit., S. 77) erfolgt nach Verfahren, die dem Fachmann aus der Literatur bekannt sind.

Als Ausgangsmaterialien geeignete Phosphine sind z.B. Dimethylphosphin, Dibutylphosphin, Diphenylphosphin, Bis-(p-tolyl)-phosphin, Di-tert.butylphosphin, Bis-(p-chlor-phenyl)phosphin; geeignete Silylphosphine sind z.B. Verbindungen wie Trimethylsilyldimethylphosphin, Trimethylsilyldibutylphosphin, Trimethylsilyldiphenylphosphin, Triäthylsilyl-bis-(p-tolyl)-phosphin, Tripropylsilyl-di-tert.-butylphosphin. Geeignete Phosphide gehen aus den

130050/0058

obengenannten Phosphinen hervor, wenn man das am Phosphor gebundene Wasserstoffatom durch Li, Na, K ersetzt.

Als Beispiele für die nach den erfindungsgemäßen Verfahren 5 hergestellten neuen Acylphosphin-Verbindungen seien, ohne dies als Beschränkung zu sehen, folgende genannt:

10

15

20

25

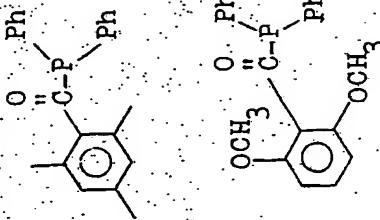
30

35

130050/0058

Tabelle 1: Beispiele der erfindungsgemäßen Acylphosphin-Verbindungen (Ph = Phenyl)

Verbindung nach Verfahren	Hergestellt nach Verfahren	Schmp.	Ausbeute	Analyse		
				C	H	P
1		98°	69 %	ber. 79,52	6,33	9,34
2		98°	gef. 79,1	6,27	8,98	
3		113-115°	92 %	ber 72,0	5,43	8,86
4		113-115°	gef. 71,5	5,4	8,7	
5		113-115°	82 %	ber 72,0	5,43	8,86
6		113-115°	gef. 71,7	5,4	8,8	
7		113-115°	10 %			



130050/0056

Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen zeigen eine sehr gute Reaktivität als Photoinitiatoren für photopolymerisierbare Monomere mit mindestens einer C-C-Mehrfachbindung und Mischungen derselben miteinander und mit bekannten Zusatzstoffen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen eignen sich besonders gut als Photoinitiatoren in photopolymerisierbaren Massen für Überzüge und Lacke. Sie sind hinsichtlich der Vergilbung der so erhaltenen Lacke bzw. Überzüge bekannten Photoinitiatoren (z.B. dem aus der US-PS 3 668 093 bekannten Aroylphosphinen sowie Benzildimethylketal) weit überlegen. Die erfindungsgemäßen Acylphosphinverbindungen sind außerdem sehr vorteilhaft als Photoinitiatoren für die Lichthärtung von styrolischen Polyester, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können, verwendbar.

Als photopolymerisierbare Monomere eignen sich die üblichen Verbindungen und Stoffe mit polymerisierbaren C-C-Doppelbindungen, die durch z.B. Aryl-, Carbonyl-, Amino-, Amid-, Amido-, Ester-, Carboxy- oder Cyanid-Gruppen, Halogenatome oder C-C-Doppel- oder C-C-Dreifachbindungen aktiviert sind. Genannt seien beispielsweise Vinyläther und Vinylester, Styrol, Vinyltoluol, Acrylsäure und Methacrylsäure sowie deren Ester mit ein- und mehrwertigen Alkoholen mit bis zu 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, deren Nitrile oder Amide, Malein- und Fumarester von Alkoholen mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylcarbazol und Allylester wie Diallylphthalat.

Als photopolymerisierbare höhermolekulare Verbindungen sind beispielsweise geeignet: ungesättigte Polyester, hergestellt aus  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure, gegebenenfalls im Gemisch mit gesättigten bzw. aromatischen Dicarbonsäuren

wie Adipinsäure, Phthalsäure oder Terephthalsäure, durch Umsetzung mit Alkandiolen wie Äthylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Neopentylglykol oder oxalkyliertem Bisphenol A; Epoxidacrylate, hergestellt aus Acryl- oder 5 Methacrylsäure und aromatischen oder aliphatischen Diglycidyläthern und Urethanacrylate (z.B. hergestellt aus Hydroxyalkylacrylaten und Polyisocyanaten), sowie Polyesteracrylate (z.B. hergestellt aus hydroxylgruppenhaltigen gesättigten Polyestern und Acryl- oder Methacrylsäure). 10

Den photopolymerisierbaren Verbindungen, deren Zusammensetzung für den jeweiligen Verwendungszweck dem Fachmann geläufig ist, können in bekannter Weise gesättigte 15 und/oder ungesättigte Polymere sowie weitere Zusatzstoffe wie Inhibitoren gegen die thermische Polymerisation, Paraffin, Pigmente, Farbstoffe, Peroxide, Verlaufshilfsmittel, Füllstoffe und Glasfasern sowie Stabilisatoren gegen thermischen oder photochemischen Abbau zugesetzt sein.

20 Solche Gemische sind dem Fachmann bekannt. Art und Menge der Zusätze hängen vom jeweiligen Verwendungszweck ab.

Die erfundungsgemäßen Acylphoshin-Verbindungen werden 25 dabei im allgemeinen in einer Konzentration von 0,01 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse eingesetzt. Sie können gegebenenfalls mit Beschleunigern kombiniert werden, die den hemmenden Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Photopolymerisation beseitigen.

Solche Beschleuniger bzw. Synergisten sind beispielsweise sekundäre und/oder tert. Amine wie Methyldiäthanolamin, Dimethyläthanolamin, Triäthylamin, Triäthanolamin, p-Dimethylaminobenzoësäureäthylester, Benzyl-dimethylamin, 35

5 Dimethylaminoäthylacrylat, N-Phenylglycin, N-Methyl-N-phenylglycin und analoge, dem Fachmann bekannte Verbindungen. Zur Beschleunigung der Aushärtung können weiterhin aliphatische und aromatische Halogenide dienen wie 2-Chlormethyl-naphthalin, 1-Chlor-2-chlormethyl-naphthalin sowie gegebenenfalls Radikalbildner wie Peroxide und Azo-Verbindungen, die in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die photopolymerisierbare Masse zugesetzt werden können.

10 Als Strahlungsquellen für das die Polymerisation solcher Mischungen auslösende Licht verwendet man solche, die Licht vorzugsweise im Absorptionsbereich der erfindungsgemäßen Verbindungen aussenden, d.h. zwischen 230 und 450 nm. Besonders geeignet sind Quecksilber-Niederdruckstrahler, -Mitteldruck- und Hochdruckstrahler sowie superaktinische Leuchtstoffröhren oder Impulsstrahler. Die genannten Lampen können gegebenenfalls dotiert sein.

15

20 Die in den nachstehenden Beispielen genannten Teile und Prozente beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Volumenteile verhalten sich zu Teilen wie Liter zu Kilogramm. Soweit Lösungsmittel als "trocken" bezeichnet werden, wurden sie vor Einsatz über Natrium-Draht getrocknet.

25

#### Beispiel 1

30 Es wird eine Suspension von 10 Teilen 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 20 Volumenteilen trockenem Heptan hergestellt. Im Reaktionsgefäß wird dann durch zweimaliges Evakuieren und Füllen mit trockenem Stickstoff eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung aus 15.5 Teilen Trimethylsilyldiphenylphosphin in 30 Volumenteilen trocke-

35

nem Heptan zugetropft. Nach zwanzigstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird der Kolbeninhalt abgesaugt und getrocknet.

5 Ausbeute: 16,1 Teile 2,6-Dimethoxybenzoyldiphenylphosphin-  
~~oxid~~ (92 % d. Th.)

Schmp. 113 - 115° NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 3,55 (s, 6H), 6,23 (d, 2H), 6,9 - 7,5 (m, 11H)

10 Analyse: C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>P(350) C 72,0 H 5,43 P 8,86  
gef. C 71,5 H 5,4 P 8,7

nachträglich  
geändert

Beispiel 2

15 9,1 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoësäurechlorid werden in 20 Volumenteilen trockenem Heptan gelöst vorgelegt und im Reaktionsgefäß durch zweimaliges Evakuieren und Füllen mit trockenem Stickstoff eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Unter Rühren wird bei Raumtemperatur innerhalb von 30 Minuten eine Lösung von 15,5 Teilen Trimethylsilyldiphenylphosphin in 30 Volumenteilen trockenem Heptan zugetropft. Dann wird 72 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig Heptan gewaschen und getrocknet.

25 Ausbeute: 11,5 Teile (69 % d.Th.) Schmp.: 98° NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ): 2,06 (s, 6H), 2,20 (s, 3H), 6,68 (s, 2H) 7,2-7,7 (m, 10H)

MS: Molmasse 332

30 Analyse: C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>OP(332) C 79,52 H 6,33 P 9,34  
gef. C 79,1 H 6,27 P 8,98

Beispiel 3

In einem Reaktionsgefäß wird durch zweimaliges Evakuieren und Befüllen mit Argon eine Inertgasatmosphäre hergestellt. Während der folgendenden Reaktionen wird im Reaktionsgefäß ein geringer Überdruck von Argon aufrecht erhalten. Das Reaktionsgefäß wird mit 10 Volumenteilen Diphenylphosphin und 50 Volumenteilen getrocknetem Tetrahydrofuran gefüllt und unter Rühren und Kühlung 38 Volumenteile einer 1.64-molaren Lösung von n-Butyl-Lithium in Hexan in 10 Minuten zugetropft, wobei eine tiefrote Lösung von Lithiumdiphenylphosphid erhalten wird. 10 Teile 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid werden in 30 Volumenteilen trockenem Tetrahydrofuran gelöst und in der oben beschriebenen Weise eine Inertgasatmosphäre in dem Gefäß hergestellt. Zu dieser Lösung wird bei einer Innentemperatur von unter 20°C unter Rühren, Eiskühlung und Inertgasatmosphäre die oben hergestellte Lösung von Lithiumdiphenylphosphid so lange tropfenweise zugegeben, bis die Lösung im Reaktionsgefäß nach Zugabe von 2 - 3 Tropfen länger als 5 Minuten eine deutlich rote Farbe zeigte. Dann wird 16 Stunden bei 25°C nachgeführt und anschließend der Inhalt des Reaktionsgefäßes in 300 Volumenteile Methylenchlorid und 100 Volumenteile gesättigte Ammoniumchloridlösung eingerührt. Die organische Phase wird dreimal mit je 200 Volumenteilen Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeengt.

Ausbeute: 14,5 Teile (82,5 % d. Th.),  
30 Schmp.: 113-115°C  
NMR: wie Beispiel 1  
Analyse:  $C_2H_{19}O_3$  (350) C 72,0 H 5,43 P 8,86  
gef C 71,7 H 5,4 P 8,8

Beispiel 4

Wie in Beispiel 3 wird im Reaktionsgefäß eine Inertgasatmosphäre hergestellt und 4,65 Teile Diphenylphosphin, 2,5 Teile Triäthylamin und 50 Volumenteile Diäthyläther vorgelegt. Bei 20°C Innentemperatur wird unter Rühren eine Lösung von 5 Teilen 2,6-Dimethoxybenzoylchlorid in 10 Volumenteilen Äther zugetropft, anschließend 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und das ausgeschiedene Triäthylamin-Hydrochlorid abfiltriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein öliges Rohprodukt erhalten, das durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel Toluol/Äther 2 :1) gereinigt wird.

Ausbeute: 1,7 Teile (10 % d. Th.), Schmp. 113 - 115°C

NMR: wie oben (Beispiel 1)

Beispiel 5

Zur Messung der Härtungsaktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen wurde der Temperaturverlauf im ungesättigten Polyesterharz (UP-Harz) während der UV-Belichtung aufgezeichnet; dazu taucht ein mit einer Wachsschicht überzogener Thermofühler, der mit einem Temperaturschreiber (Tastotherm Script 3 N, Standardfühler T 300 der Deutschen Gulton GmbH) verbunden ist, in einen mit 10 g UP-Harz gefüllten Weißblechdeckel mit einem Durchmesser von 5 cm (Schichtdicke des UP-Harzes 4,8 mm). Zur Vermeidung von Wärmeverlusten während der UV-Belichtung ist der Deckel in Polyurethan-Hartschaum eingebettet. Als Strahlungsquelle dient ein UV-Feld aus 5 Leuchtstoffröhren (TLAK 40 W/05, Philips) nebeneinander. Der Abstand Strahler/UP-Harzoberfläche betrug 8,5 cm.

Aus den registrierten Temperatur-Zeitkurven werden als charakteristische Kenngrößen für die Härtungsaktivität die Härtungszeit  $HZ_{25^{\circ}\text{C}-T}$  und die maximal erreichte Härtungstemperatur  $T_{\text{max}}$  entnommen. Als Härtungszeit gilt die Zeitspanne, in der die Probentemperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  auf  $T_{\text{max}}$  ansteigt.

5 5 Zeitspanne, in der die Probentemperatur von  $25^{\circ}\text{C}$  auf  $T_{\text{max}}$  ansteigt.

Folgende Harze wurden dazu hergestellt:

10 10 Harz A

Harz A ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte 65 %ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure, Athylenglykol und Propylen-

glykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 2 : 2,3 : 0,70. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.

15

Harz B Harz B ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte 66%ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, o-Phthalsäure und Propylen-

20

glykol-1,2 im Molverhältnis 1 : 0,5 : 1,5. Der ungesättigte Polyester hat eine Säurezahl von 50.

Harz C

Harz C ist eine mit 0,01 % Hydrochinon stabilisierte

25

72%ige styrolische Lösung eines ungesättigten Polyesters aus Maleinsäure, Propylenglykol und Dipropylenglykol im Molverhältnis 1 : 0,78 : 0,33.

30

35

5

6

7

20

25

8

35

Tabelle 2: Temperaturverlauf während der Photopolymerisation

lfd. Nr.	Photoinitiator	Konzentration	UP-Harz	Hartung vor Lagerung		Farbe des Formstoffs
				Härtungszeit HZ 25°C-T <sub>max</sub>	maximale Proben-Tempe- ratur T <sub>max</sub> (°C)	
1	2,4,6-Trimethyl- benzoyldiphenyl- phosphin	0,2 %	A	4 min 15 s	112	farblos
		0,1 %	A	4 min 8 s	109	farblos
	0,2 %	B	3 min 23 s	125	farblos	
	0,2 %	C	3 min 8 s	121	gelblich	
	0,2 %	A	5 min 25 s	110	farblos	
2	2,6-Dimethoxy- benzoyldiphenyl- phosphin	0,2 %	A	31 min	43	gelb
3	Benzoyldiphenyl- phosphin	0,2 %	A	20 min	42	gelb
4	p-Dimethylamino- benzoyldiphenyl- phosphin	0,2 %	A	8 min	114	gelb
5	Benzildimethylketal	0,2 %	A	13 min 22 s	104	gelb
6	Benzoiniso- propyläther	0,2	A	13 min 22 s	100	gelb
7	Methylolbenzoin- methyläther	0,2	B	13 min 22 s	100	gelb

130050/0056

5 Die mit diesen Harzen erhaltenen Meßwerte sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Danach zeichnen sich die erfindungsge-  
mäßigen Initiatoren (lfd. Nr. 1,2) gegenüber dem Stand der  
Technik (lfd. Nr. 3 - 7) durch schnellere Härtung und  
geringere Vergilbung der damit hergestellten Formstoffe  
aus.

Beispiel 6

10 In einem Bindemittel aus 65 Teilen eines Umsetzungsproduk-  
tes aus Bisphenol-A-gycidäther und Acrylsäure, 35 Teilen  
Hexan-1,6-dioldiacrylat werden 3 Teile Photoinitiator ge-  
löst. Die fertige Mischung wird auf Glasplatten in einer  
15 Schicht von 60,  $\mu$  Dicke aufgerackelt und in 10 cm Abstand  
unter einer Quecksilberhochdurcklampe (Leistung 80 W/cm  
Bogenlänge) vorbeigeführt. Die Reaktivität ist als die  
maximal mögliche Transportbandgeschwindigkeit angegeben,  
bei der noch eine nagelharte kratzfeste Aushärtung des  
Überzuges erzielt wird.

20

25

30

35

130050/0056

Tabelle 3

Photoinitiator	maximale Transportbandgeschwindigkeit in m/min unter Luft: unter Inert- gas	zusatz 3 % Methylmethanol amin	Farbe des gehärteten Lackfilms
2,4,6-Tri-methyl- benzoyl-diphenyl- phosphin	13	72	farblos
2,6-Dimethoxybenzoyl- diphenylphosphin	< 12	72	farblos
Benzoyldiphenylphosphin + p-Dimethylaminobenzoyl- diphenylphosphin	< 12	12	gelblich intensiv gelb

+ Vergleich nach US-PS 668093

130050/0056  
2006

Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Acylphosphin-Verbindungen den in der US-PS 3 668 093 beschriebenen Acylphosphin-Verbindungen bezüglich Vergilbung und Reaktivität überlegen sind.

5

Beispiel 7

Zu einem nach Beispiel 6 hergestellten Lack werden 3 % Methyldiäthanolamin gegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 6 auf Glasplatten aufgezogen und belichtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Im Gegensatz zu den Verbindungen der US-PS 3 668 093 lässt sich die Härtung der erfindungsgemäßen Verbindungen an Luft durch Zusatz eines Aminbeschleunigers beschleunigen.

15

20

25

30

35

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**